

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)
Кафедра молекулярной спектроскопии
Направление «Физика»



Атом гелия как зонд электронного строения и
кислотно-основных свойств
CN-доноров протона

Бакалаврская работа студентки 4 курса

Ефимовой Александры Александровны

Научный руководитель:
к. ф.-м. н., доцент
Толстой Пётр Михайлович

Рецензент:
д. ф.-м. н., профессор
Тулуб Александр Владимирович

Санкт-Петербург
2017

Оглавление

Введение	3
Объект исследования.....	6
Постановка задачи	7
Детали расчётов.....	9
Результаты и обсуждение	12
Анализ электронного строения изолированных молекул	12
Молекула FCSH	12
Молекула C ₂ HF ₃	15
Молекула CHF ₃	18
Зондирование электронной оболочки атомом гелия	22
Комплекс FCSH с ³ He	22
Комплекс C ₂ HF ₃ с ³ He.....	25
Комплекс CHF ₃ с ³ He	27
Выводы.....	31
Протонодонорная способность X ₃ CH (X = F, Cl, Br). Анализ гибридизации атома углерода	34
Введение и постановка задачи.....	35
Детали расчётов.....	37
Изменение параметров при комплексообразовании	38
Исследование угловой зависимости параметров изолированных молекул и комплексов с анионом хлора	42
Выводы.....	44
Список литературы	45

Введение

Нековалентные межмолекулярные взаимодействия широко распространены в природе и играют важную роль в биохимии [1]. Одним из самых известных примеров нековалентных взаимодействий является водородная связь. Водородная связь существует в широком диапазоне энергий (0.1–45 ккал/моль), самые слабые из них едва отличимы от ван-дер-ваальсовых комплексов, а самые сильные уже близки к ковалентным связям [2]. Несмотря на относительно небольшую энергию каждой из водородных связей по отдельности, они в значительной мере определяют трехмерную структуру многих биомолекул (белков, нуклеиновых кислот). Наиболее прочные связи образуют сильные NH и OH доноры протона, однако, важную роль играют и связи типа $C-H \cdots X$ (X – акцептор протона) [3]. В качестве примера можно привести водородные связи типа $C-H \cdots O$, возникающие между витками α -спирали белков и способствующие её устойчивости [4]. Связи вида $C-H \cdots O$ участвуют в формировании структуры ДНК, также такие связи участвуют в процессах молекулярного распознавания и в ферментативном катализе [5]. Взаимодействие типа $C-H \cdots X$, которое может быть отнесено к водородным связям, играет важную роль в структуре многих кристаллов и применяется для разработки новых материалов [1].

Особенности электронной оболочки молекул и ионов являются определяющими в формировании ими нековалентных взаимодействий. В последние годы в исследовании нековалентных взаимодействий, в частности, водородных связей, наметилась тенденция поиска параметров, описывающих особенности электронной оболочки изолированных молекул, которые бы позволили предсказать такие характеристики межмолекулярных взаимодействий, как геометрия и энергия связи [6,7]. В качестве таких параметров предлагалось использовать рассчитываемые квантово-механически функции молекулярного электростатического потенциала [8], локализации электронов [9,10] и электронной плотности. Так, например, карта электронной

плотности может служить индикатором распределения заряда в молекуле [11], а её величина в критических точках водородного мостика коррелирует с энергией связи [12,13,14,15]. Минимумы электростатического потенциала указывают на направления локализации неподеленных пар [6], а величина электростатического потенциала в минимуме коррелирует с энергией взаимодействия неподелённой пары с тестовым донором протона [4]. Анализ экстремумов поверхности функции локализации электронов позволяет различить области локализации связывающих и неподеленных электронных пар [9,16]. Также в качестве дескрипторов предлагались и принципиально измеряемые экспериментально спектральные характеристики партнеров-зондов, такие как частота валентного колебания ХН донора протона [17], величина химического сдвига протона в спектре ЯМР [18]. Такими «зондами» могут выступать, например, атом водорода Н, молекула водорода Н₂, метан СН₄, 4-фтор-фенол и другие небольшие молекулы [19,20]. Недостаток этих методов часто состоит в достаточно сильном искажении структуры молекулы при взаимодействии с зондом. Работа с малоискажающими зондами представляет собой технически сложную задачу – для описания слабых взаимодействий на высоком уровне требуются значительные вычислительные ресурсы, ставшие доступными лишь недавно.

В последнее время появился ряд публикаций, посвященных изучению ван-дер-ваальсовых комплексов различных молекул и ионов с атомом гелия ³He. Например, в литературе обсуждаются ван-дер-ваальсовы комплексы атома гелия с нейтральными атомами галогенов (F, Cl, Br). При расчёте на уровне MP2/6-311++G(d) энергия таких комплексов оказалась пренебрежимо малой (меньше точности вычислений), и существенного перераспределения электронной плотности не происходило [21]. Для комплексов с анионами галогенов (He + X⁻, X = F, Cl, Br; CCSD/aug-cc-pVTZ) были получены энергии комплексообразования порядка 0.2 ккал/моль [22,23]. Также обсуждались комплексы с водородной связью с участием гелия вида He...H...He [24]. Кроме

того, исследованы поверхности энергии взаимодействия галоген-водородов (HF, HCl) с атомом гелия ^3He [25,26,27]. Такие поверхности, рассчитанные в полярных координатах (R, φ) и на высоких уровнях теории, содержат два неглубоких минимума (~ 0.1 ккал/моль) – со стороны водорода ($\varphi = 0^\circ$) и со стороны галогена ($\varphi = 180^\circ$) соответственно, а также седловую точку ($\varphi \approx 95^\circ$). Аналогичным образом рассматриваются поверхности взаимодействия атома гелия с молекулами воды [28,29,30], цианистого водорода [31], ацетилена [32] и со фторид-анионом [33]. В некоторых работах [34] атом гелия рассматривается напрямую как зонд, энергия взаимодействия с которым описывает особенности изучаемой молекулы. Интересно, что атом гелия также используется как потенциальный зонд для изучения размера и формы углеродных наносистем (фуллеренов, нанотрубок, графена), причём это единственный известный нам пример экспериментального использования гелия в качестве зонда [35].

Объект исследования

В данной работе в качестве объекта исследования выбраны три СН-кислоты – фторацетилен (FCCH), трифторэтилен (C_2HF_3) и фтороформ (F_3CH). Структуры этих молекул схематически изображены на *рисунке 1*.

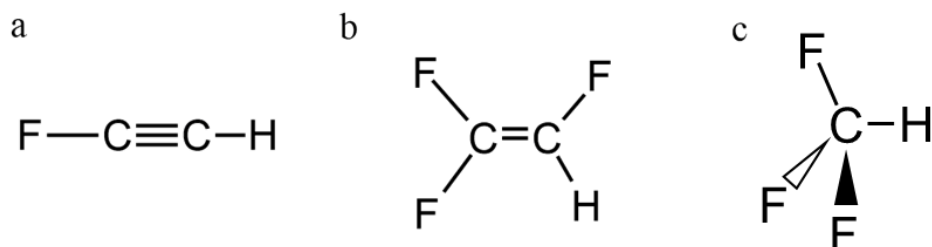


Рис. 1. Структуры исследуемых молекул: фторацетилен (a), трифторэтилен (b), фтороформ (c)

Группы СН данных молекул являются донорами протона, а атомы фтора – акцепторами протона.

Стоит отметить, что структура и прочность комплексов с водородной связью $\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}$ в значительной степени зависят от природы взаимодействующих молекул, в частности, от гибридизации атома углерода. Например, для серии галоген-замещённых углеводородов по сдвигу колебательной частоты ν_{CH} было показано, что способность СН группы выступать в качестве донора протона в водородной связи подчиняется следующей тенденции: $\text{C}(sp)-\text{H} > \text{C}(sp^2)-\text{H} > \text{C}(sp^3)-\text{H}$ [36]. Поэтому для данной работы были выбраны молекулы, у которых атом углерода СН-группы имеет различную гибридизацию (sp , sp^2 и sp^3 , соответственно).

Постановка задачи

Целью данной работы является апробирование на нескольких электронейтральных фторсодержащих молекулах нового способа описания электронной оболочки – использования атома гелия ^3He в качестве зондирующей частицы. Подход заключается в расчете поверхности энергии взаимодействия изучаемых СН-кислот с пробной частицей в общем случае в трехмерном наборе точек. Кроме того, рассчитываются поверхности спектральных параметров, например, химического сдвига атома гелия δ_{He} . Ожидается, что химический сдвиг δ_{He} окажется чувствителен даже к слабым изменениям в электронной оболочке, которые присущи нековалентным взаимодействиям. Далее проводится топологический анализ поверхностей энергии взаимодействия и спектральных параметров (положение экстремумов, направления наименьшего градиента). Такой подход может оказаться ценным в том смысле, что используемые величины хоть и являются рассчитанными, но при этом принципиально измеримы. Таким образом, задачи в рамках данной работы сводятся к следующим:

- Для молекул F_3CH , $\text{F}_2\text{C}=\text{CFH}$ и $\text{F}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ на основе квантово-механических вычислений провести первичное описание электронных оболочек и с использованием традиционных подходов квантовой химии построить контурные карты распределения электронной плотности (EDS), полного электростатического потенциала (ESP) и функции локализации электронов (ELF);
- провести зондирование рассматриваемых молекул атомом гелия и получить поверхности энергии взаимодействия, химического сдвига атома гелия δ_{He} и ядерно-независимого химического сдвига (NICS);
- на основе анализа полученных поверхностей выбрать те параметры, которые наиболее характерно отражают особенности строения электронной оболочки

доноров протона и могут служить маркерами для предсказания свойств образованных данными молекулами комплексов с водородной связью.

Детали расчётов

Квантово-механические расчёты были выполнены с помощью пакета программ Gaussian 09 [37] на ПК с процессором Intel i5, 6 Гб оперативной памяти и операционной системой Windows 10, а также на оборудовании РЦ «Вычислительный центр» Санкт-Петербургского Государственного Университета [38]. Для визуализации результатов расчётов использовалась программа GaussView 5 [39]. Оптимизация геометрии проводилась по методу гибридного функционала плотности B3LYP, который достаточно широко используется для расчёта характеристик комплексов с водородной связью [40]. В качестве базисного набора был выбран набор pcS-2.

Поверхности электронной плотности, электростатического потенциала и функции локализации электронов рассчитаны на основе .chk-файлов с оптимизированной геометрией молекул в программе MultiWFN [41]. Визуализация поверхностей осуществлялась в GaussView 5, контурные карты построены с использованием программного пакета MatLab R2016b [42]. На всех картинках единица измерения длины – Ангстрем, Å.

Для увеличения точности расчёт поверхности энергии взаимодействия исследуемых СН-кислот с атомом гелия проводился по методу Меллера-Плессета второго порядка (MP2/6-311++G(d,p)). Расчёт энергии производился последовательно для различных положений атома гелия, заданных в полярных координатах R , φ (схема изображена на *рисунке 2*), диапазон изменения которых был выбран с учетом симметрии изучаемой молекулы. Так, для молекулы FCCN ($C_{\infty v}$) расстояние от ^3He до центра масс менялось в диапазоне от 2.5 Å до 6.0 Å с шагом 0.05 Å, угол φ - в пределах от 0° до 180° с шагом 5°. Для молекулы C_2HF_3 (C_s) расстояние менялось в таком же диапазоне, как и для фторацетилена, а угол менялся от 0° до 360° с шагом 5°. Для молекулы CHF_3 (C_{3v}) расстояние менялось в диапазоне от 3.5 Å до 7.0 Å с шагом 0.05 Å, угол φ - в пределах от 0° до 360° с шагом 5°.

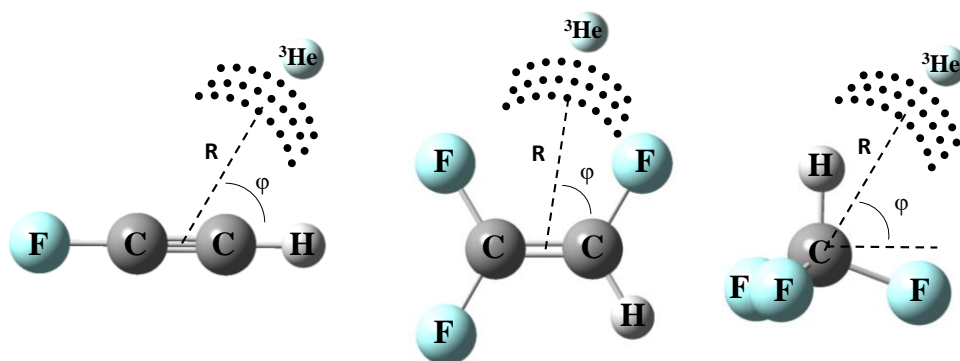


Рис. 2. Схематическое изображение полярных координат, выбранных для исследования взаимодействия выбранных молекул с гелием.

Величина энергии взаимодействия рассчитывалась как разность между энергией комплекса (E_{AB}) и суммой энергий мономеров ($E_A + E_B$) с поправкой на ошибку суперпозиции базисных наборов (BSSE). Перевод энергии из атомных единиц (Hartree) в ккал/моль выполнялся с коэффициентом 627.503 ккал/(моль·а.е.). Переход из полярных координат в декартовы происходил посредством построения интерполяционной функции при помощи сплайнов в программном пакете MatLab с последующим пересчетом значений энергии в точках регулярной сетки (шаг сетки 0.1 Å). Построение контурных карт также осуществлено с помощью MatLab, с этой целью был написан ряд скриптов, помогающих при обработке выходных данных, позволяющих получить значения в необходимом виде, а также позволяющих переводить полярные координаты в декартовы.

Расчёт ЯМР параметров проводился на уровне B3LYP, с использованием базисного набора pcS-2. Базисы pcS- n ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) созданы специально для расчёта параметров ЯМР методами DFT, которые позволяют добиваться лучшей сходимости при меньшей «стоимости» по сравнению, например, с базисным набором cc-pVQZ и даже aug-cc-pVQZ [43]. Расчёт изотропных констант экранирования выполнялся по методу GIAO. Пространственные карты распределения ЯМР параметров получены тем же способом, что и аналогичные карты энергии взаимодействия. Величина химического сдвига атома гелия была получена как разница между величиной изотропной константы экранирования

свободного атома гелия (59.8557 м.д.) и изотропной константой экранирования гелия в комплексе: $\delta_{He} = \sigma_{He\ free} - \sigma_{He\ in\ complex}$. Для расчёта ядерно-независимого химического сдвига (NICS) вместо зондирующей частицы использовался «ghost атом» – виртуальная частица без массы, размера или заряда [17].

Также данные обрабатывались в программе Origin 9.0 [44].

Результаты и обсуждение

Анализ электронного строения изолированных молекул

Оптимизированная структура исследуемых молекул, рассчитанная на уровне B3LYP/pcS-2, показана на *рисунке 3*. Длина связи r_{CH} составляет 1.058 Å, 1.110 Å и 1.085 Å для молекул (a), (b), (c), соответственно.

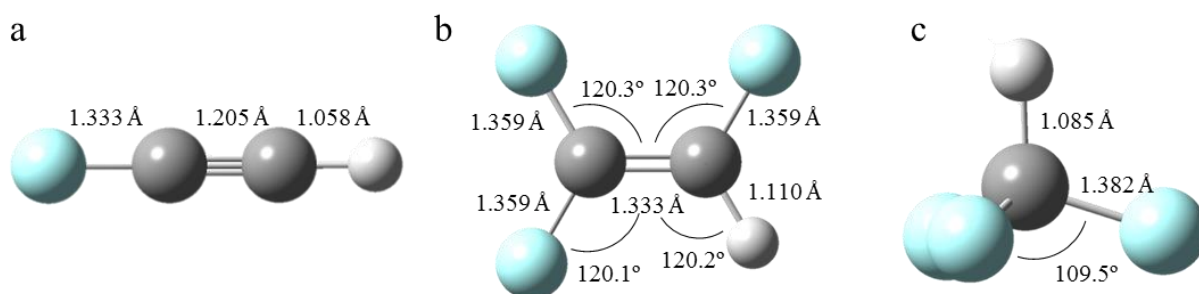


Рис. 3. Равновесная геометрия молекул фторацетилена (a), трифторэтилена (b) и фтороформа (c).

Для каждой из рассматриваемых молекул были построены следующие трёхмерные поверхности и контурные карты: распределения электронной плотности (EDS), полного электростатического потенциала (ESP) и функции локализации электронов (ELF).

Молекула FCCH

На *рисунке 4(a)* изображена поверхность равной электронной плотности (0.0004 a.u./Bohr³) молекулы фторацетилена. На этом рисунке, как и на *рисунках 4(c) и 4(d)* нет явных особенностей, которые можно ассоциировать с расположением неподелённых пар атома фтора или с протонодонорной способностью группы CH, что является ожидаемым результатом, ведь величина электронной плотности обычно экспоненциально убывает с увеличением расстояния от молекулы.

На *рисунке 4(b)* показана поверхность равной электронной плотности (0.0004 a.u./Bohr³) молекулы FCCH, раскрашенная величиной электростатического потенциала (отрицательный потенциал соответствует

красному и оранжевому, нулевой потенциал – зеленому, положительный потенциал – голубому и синему цветам). Видно, что со стороны водорода величина электростатического потенциала достигает максимального значения (около $4 \cdot 10^{-2}$ а.е./Bohr³), а со стороны атома фтора и вокруг тройной связи C \equiv C – минимального значения (около $-1 \cdot 10^{-2}$ а.е./Bohr³). И действительно, электроотрицательный атом фтора стягивает на себя электронную плотность с атома водорода, создавая таким образом перераспределение заряда в молекуле, а тройная связь C \equiv C образована сразу тремя парами электронов.

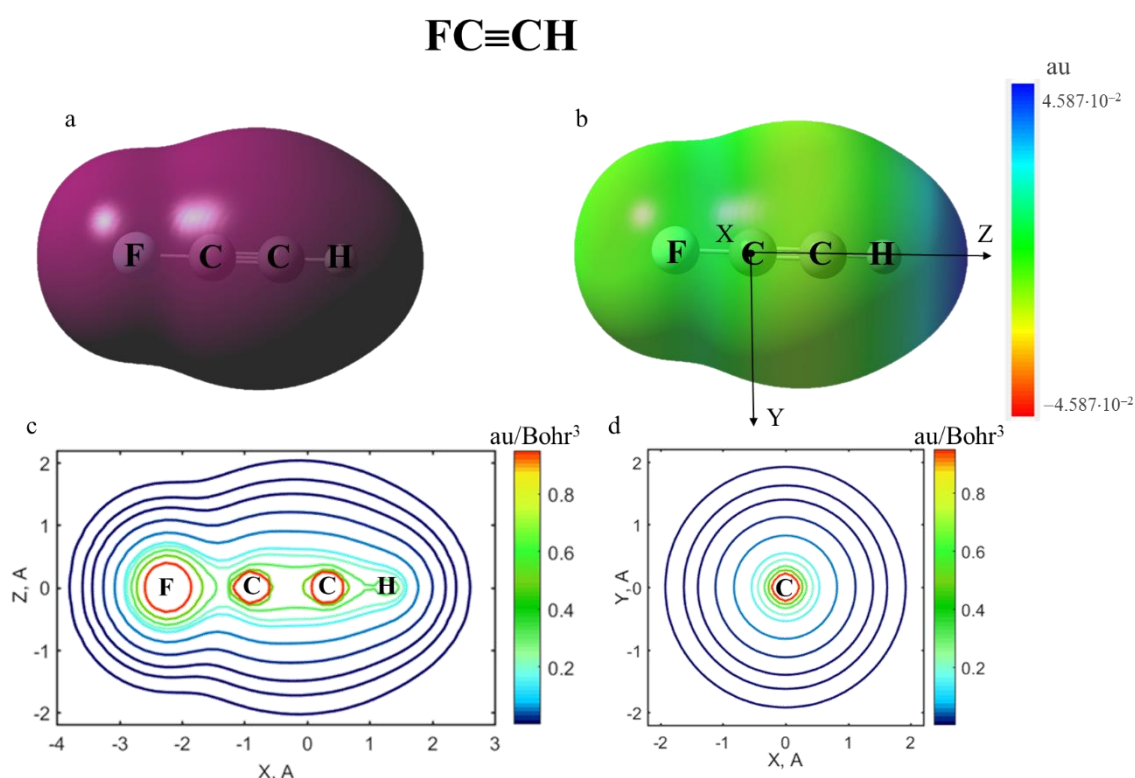


Рис. 4. Молекула FCCH. Поверхность равной электронной плотности $EDS = 0.0004$ а.е./Bohr³ (a), поверхность равной электронной плотности, раскрашенная величиной электростатического потенциала (b), контурные карты электронной плотности в плоскостях XZ (c) и XY (d).

На рисунке 5 показаны поверхности равной функции локализации электронов (для ELF = 0.001, 0.05, 0.5, 0.7, 0.85 и 0.9, соответственно) и контурные карты распределения функции локализации электронов в плоскостях ZY и XY. Карта распределения ELF в плоскости ZY содержит три области максимума (localization attractors) – вокруг атома водорода (ELF = 0.9), вокруг

тройной связи $C\equiv C$ ($ELF = 0.85$) и вокруг атома фтора ($ELF = 0.85$). Эти же максимумы отчётливо наблюдаются и на трёхмерных поверхностях равной функции локализации электронов. В плоскости XY ни один из этих максимумов, естественно, не виден. Область максимума функции локализации электронов вокруг атома водорода имеет форму близкую к сферической, и её появление связано с особенностями построения функции локализации электронов и не имеет физически обоснованной природы. Область максимума ELF вокруг тройной связи $C\equiv C$ (bond attractor) представляет собой кольцо (тор) и отражает особенности строения связи (комбинация одной σ - и двух π -связей). Третья область максимума ELF (non-bonding attractor; также, ввиду симметрии молекулы, имеет форму кольца) совпадает с направлением локализации неподелённых пар атома фтора [45] – примерно 120° от связи $C-F$. Однако, стоит отметить, что это кольцо расположено достаточно близко к атому фтора – на расстоянии порядка 0.5 \AA .

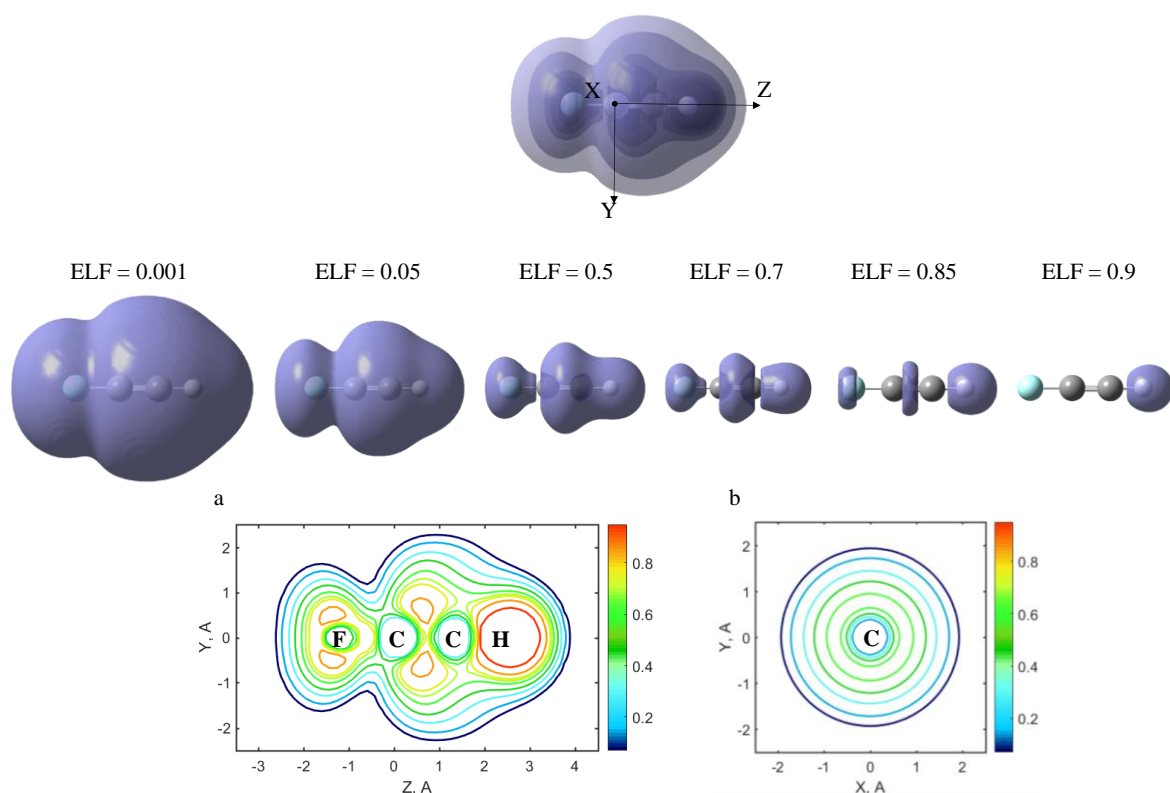
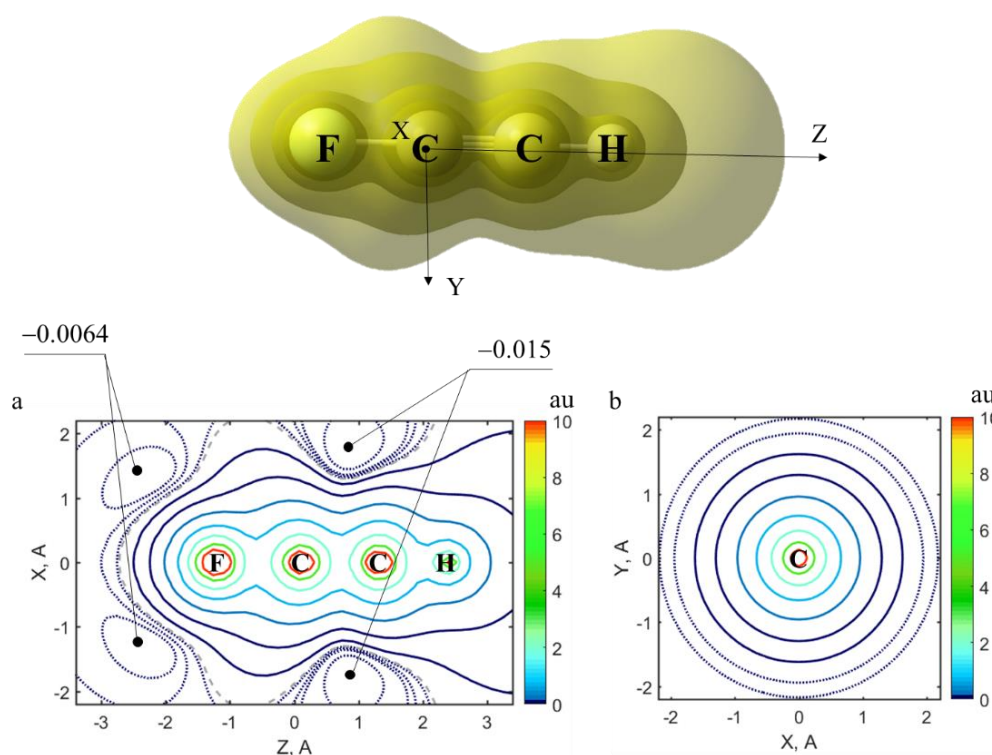


Рис. 5. Молекула $FCSH$. Поверхности равной функции локализации электронов ($ELF = 0.001, 0.05, 0.5, 0.7, 0.85, 0.9$), контурные карты функции локализации электронов в плоскостях ZY (a) и XY (b).

На *рисунке 6* показаны несколько поверхностей равного электростатического потенциала ($ESP = 0.02, 0.1, 0.5, 1.2$ а.е.), а также контурные карты распределения электростатического потенциала в плоскостях XZ (*a*) и ZY (*b*). Карта распределения ESP в плоскости XZ имеет две области экстремумов (в форме колец) – вокруг тройной связи $C\equiv C$ и в направлении локализации неподелённых пар атома фтора. Максимумы такой же природы наблюдались на картах распределения ELF. Однако стоит отметить, что на карте распределения ESP минимумы, соответствующие направлениям локализации неподелённых пар, расположены на большем расстоянии от атома фтора (примерно 1.4 Å).



*Рис. 6. Поверхности равного электростатического потенциала ($ESP = 0.02, 0.1, 0.5, 1.2$ а.е.) молекулы $FCCN$, контурные карты равного электростатического потенциала в плоскостях ZX (*a*) и XY (*b*).*

Молекула C_2HF_3

Поверхность равной электронной плотности (0.0004 а.е./Bohr³) молекулы трифторэтилена, изображённая на *рисунке 7(a)*, и её контурные карты в плоскости XY (*рисунк 7(c)*), как и в случае молекулы $FCCN$, являются довольно малоинформативными: на рисунках явно не отражены черты, которые можно

было бы связать с расположением неподелённых пар атомов фтора или с протонодонорной способностью группы СН.

На рисунке 7(b) показана поверхность равной электронной плотности (0.0004 а.е./Bohr³), раскрашенная величиной электростатического потенциала. Эта величина принимает максимальное значение (около $4 \cdot 10^{-2}$ а.е./Bohr³) со стороны атома водорода, область повышенного потенциала (около $1.5 \cdot 10^{-2}$ а.е./Bohr³) наблюдается возле атома углерода, к которому присоединены два фтора, а со стороны фтора, находящегося в *транс*-положении относительно протона, значение становится минимальным (около $-1.5 \cdot 10^{-2}$ а.е./Bohr³).

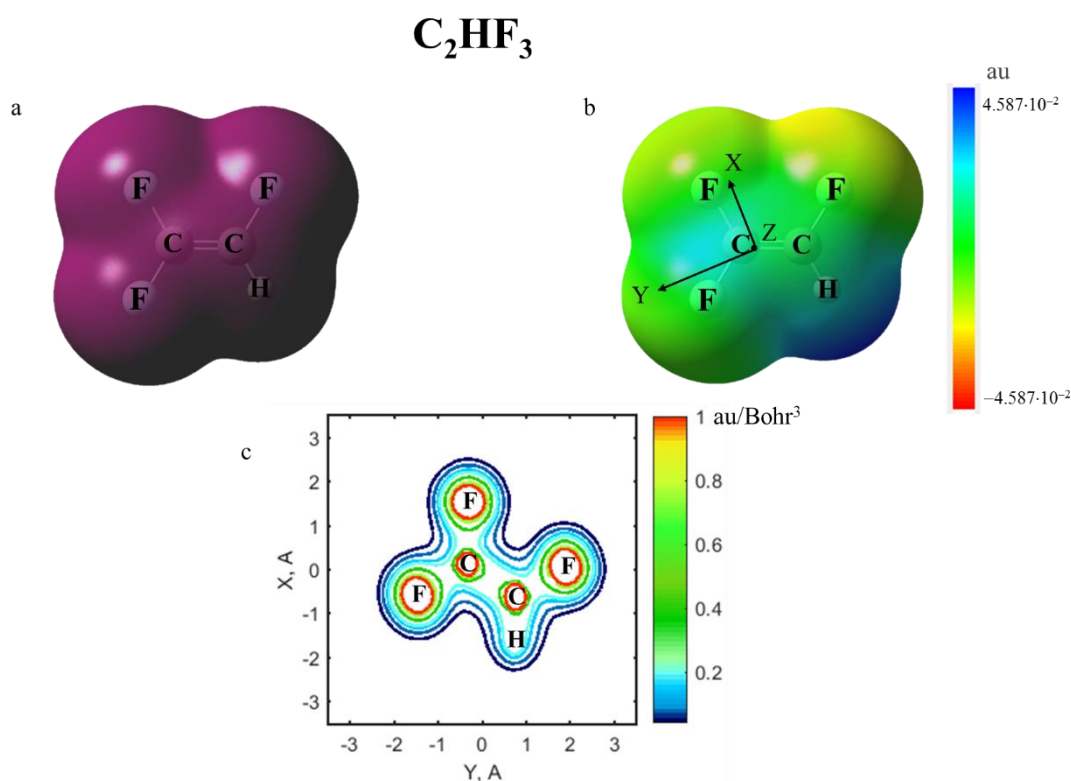


Рис. 7. Молекула C₂HF₃. Поверхность равной электронной плотности EDS = 0.0004 а.е./Bohr³ (a), поверхность электронной плотности, раскрашенная величиной электростатического потенциала (b), контурная карта электронной плотности в плоскости XY (c).

На рисунке 8 показаны поверхности равной функции локализации электронов (для ELF = 0.02, 0.1, 0.5, 0.8, 0.9 и 0.95, соответственно) и контурная карта распределения этой функции в плоскости XY. Карта распределения содержит три области максимума – вокруг атома водорода (ELF = 0.95), вокруг

двойной связи ($ELF = 0.9$) и вокруг атомов фтора ($ELF = 0.85$). Эти максимумы наблюдаются и на трёхмерных поверхностях равной функции локализации электронов. Области максимума ELF возле фторов показывают направление локализации неподелённых пар, и, как и в случае молекулы $FCCH$, имеют вид колец, расположенных довольно близко к самим атомам – на расстоянии около 0.5 \AA . Максимум функции локализации электронов вокруг двойной связи связан с особенностями её электронного строения (является комбинацией одной σ - и одной π -связей). Экстремальное значение ELF вокруг атома водорода обсуждалось выше на примере молекулы $FCCH$.

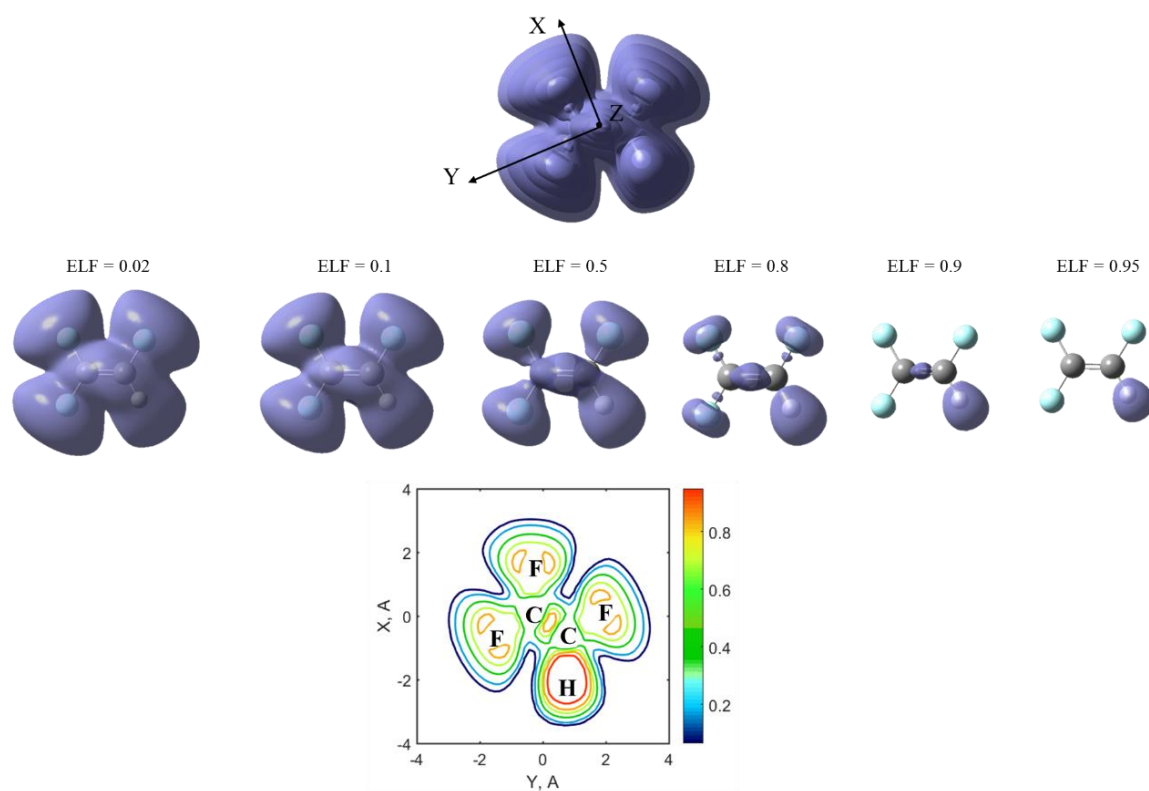


Рис. 8. Молекула C_2HF_3 . Поверхность равной функции локализации электронов ($ELF = 0.02, 0.1, 0.5, 0.8, 0.9, 0.95$), контурная карта функции локализации в плоскости XY .

На рисунке 9 изображены несколько поверхностей равного электростатического потенциала ($ESP = 0.02, 0.1, 0.5, 1.2 \text{ а.е.}$), а также контурная карта распределения электростатического потенциала в плоскости XY . На карте виден набор минимумов, связанный с неподелёнными электронными парами на атомах фтора, однако области минимумов уже имеют вид не торов, как это было

в случае молекулы фторацетилена, а представлены в виде искаженных фигур. В этой проекции только для одного атома фтора наблюдаются два минимума, а в области каждого из оставшихся фторов находится только один экстремум.

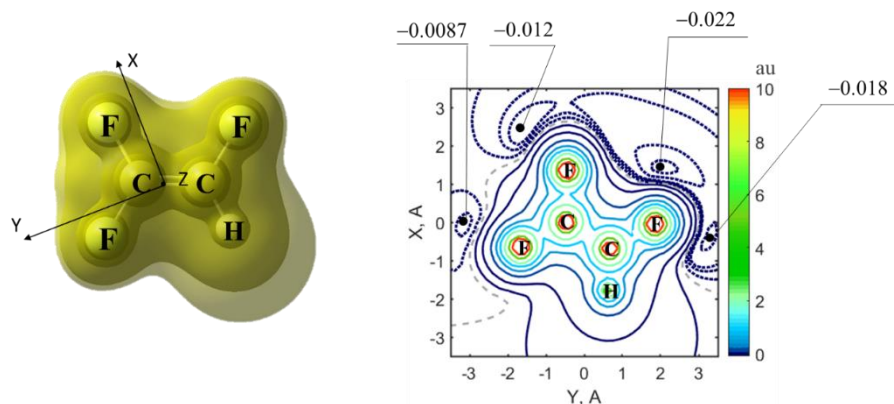


Рис. 9. Молекула C_2HF_3 . Поверхности равного электростатического потенциала ($ESP = 0.02, 0.1, 0.5, 1.2$ а.е.), контурная карта распределения равного электростатического потенциала в плоскости XY .

Молекула CHF_3

На рисунках 10, 11 и 12 показаны поверхности равной электронной плотности, равной функции локализации электронов и равного полного электростатического потенциала, соответственно, а также контурные карты этих поверхностей в плоскостях XY , XZ и YZ . В силу того, что симметрия молекулы фтороформа C_{3v} , контурные карты всех поверхностей представлены в трёх проекциях для большей наглядности.

Как и в случае молекул фторацетилена и трифторэтилена поверхность EDS (рисунки 10), раскрашенная величиной электростатического потенциала, показывает область максимального значения потенциала (около $4 \cdot 10^{-2}$ а.е./Bohr³) со стороны водорода, вследствие стягивания электронной плотности с атома водорода электроотрицательными атомами фтора, а возле атомов фтора величина достигает минимального значения (около $-1.5 \cdot 10^{-2}$ а.е./Bohr³).

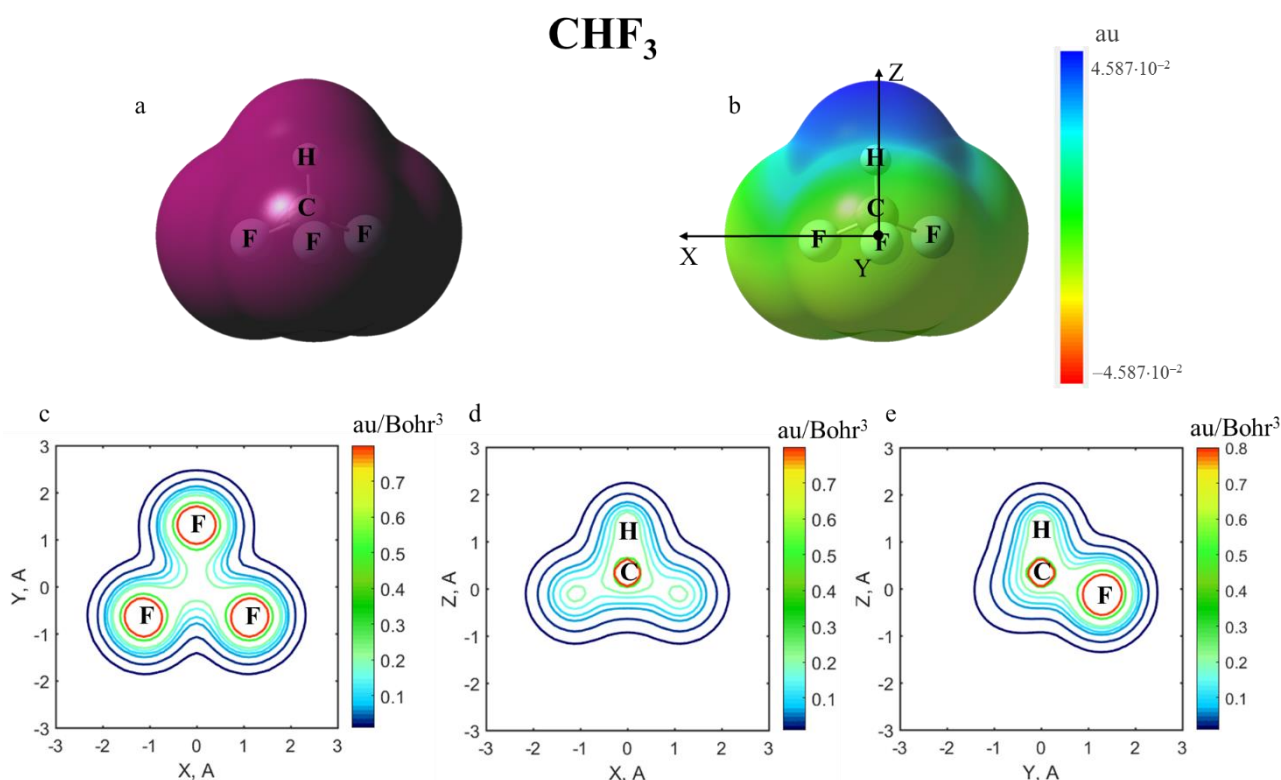


Рис. 10. Молекула CHF₃. Поверхность равной электронной плотности $EDS = 0.0004 \text{ а.е./Bohr}^3$ (a), поверхность электронной плотности, раскрашенная величиной электростатического потенциала (b), контурные карты электронной плотности в плоскостях XY (c), XZ (d), YZ (e).

На рисунке 11 изображены поверхности равной функции локализации электронов (для $ELF = 0.01, 0.1, 0.5, 0.7, 0.85$ и 0.95 , соответственно). Контурные карты распределения этих функций содержат две области максимумов – возле атома водорода ($ELF = 0.95$) и вокруг атомов фтора ($ELF = 0.85$), которые в силу достаточно высокой симметрии молекулы фтороформа имеют вид торов. Эти торы, как и для рассмотренных выше молекул, расположены довольно близко к самому фтору – на расстоянии порядка 0.3 \AA . На трёхмерных поверхностях равной функции локализации электронов также наблюдаются все эти максимумы. На контурных картах в плоскости XY (рисунок 11(a)) отчётливо видно расположение неподелённых пар атомов фтора.

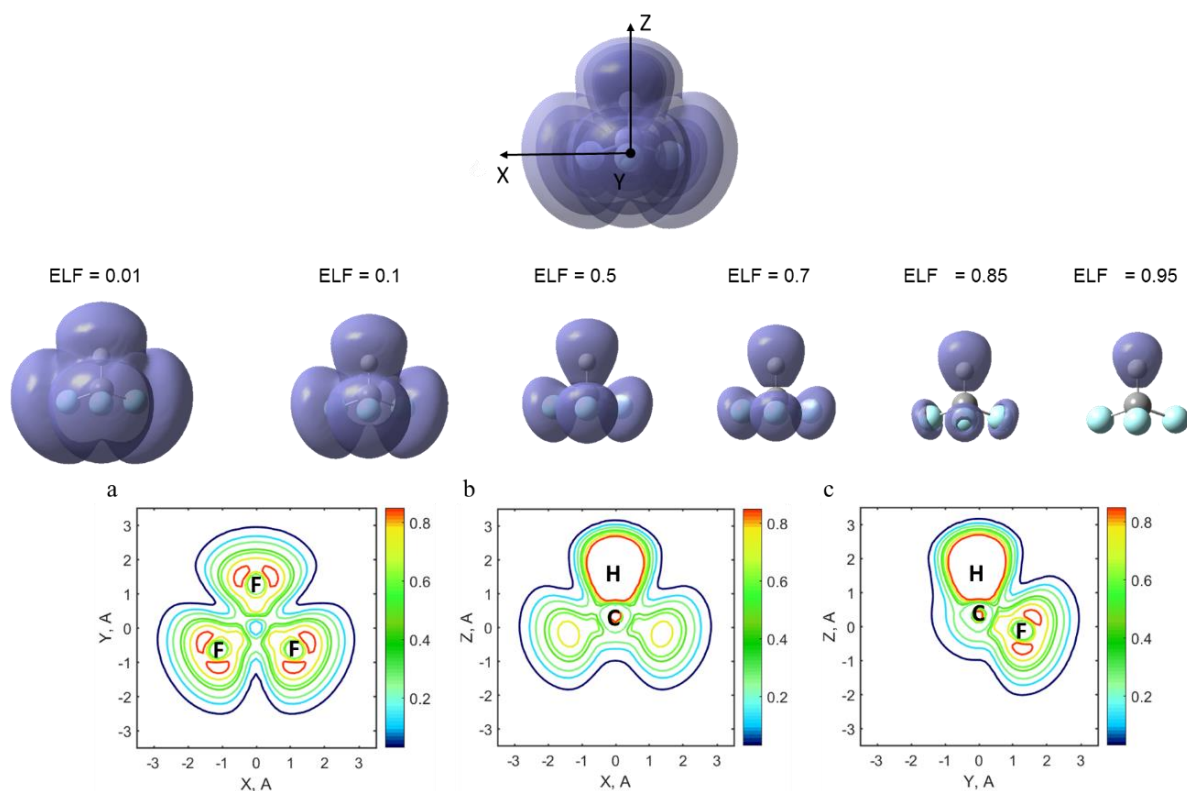


Рис. 11. Молекула CHF_3 . Поверхность равной функции локализации электронов ($\text{ELF} = 0.01, 0.1, 0.5, 0.7, 0.85, 0.95$), контурные карты функции локализации в плоскостях XY (a), XZ (b) и YZ (c).

На рисунке 12 показаны несколько поверхностей равного электростатического потенциала ($\text{ESP} = 0.1, 0.3, 0.5, 1.5$ a.u.). Минимумы на карте распределения ESP в плоскости XY (рисунок 12(a)) отражают области расположения неподелённых пар атомов фтора, однако, по сравнению с экстремумами, наблюдавшимися на картах ELF, эти минимумы расположены на большем расстоянии от самих атомов (около 1.5 \AA). В силу довольно высокой симметрии молекулы все минимумы возле атомов фтора расположены симметрично и характеризуются одинаковыми значениями. На карте в проекции YZ (рисунок 12(c)) в области фтора вместо разрезанного тора виден только один минимум, т.е. тор здесь искажён.

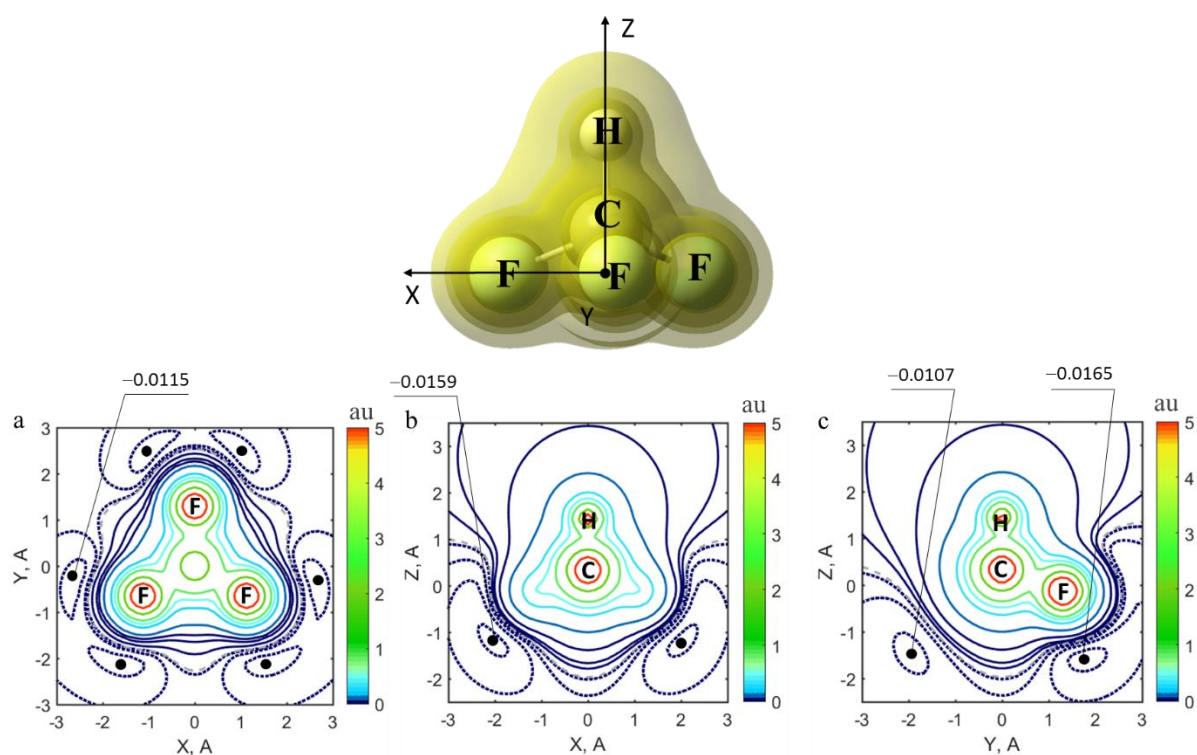


Рис. 12. Молекула CHF_3 . Поверхности равного электростатического потенциала ($\text{ESP} = 0.1, 0.3, 0.5, 1.5$ а.е.), контурные карты равного электростатического потенциала в плоскостях XY (a), XZ (b) и YZ (c).

Зондирование электронной оболочки атомом гелия

Для исследованных в предыдущем разделе молекул также было произведено их зондирование при помощи атома гелия ^3He . Детали расчётов см. на *стр.* 9–11. Были рассчитаны и построены контурные карты распределения энергии взаимодействия исследуемых объектов с атомом гелия, величины химического сдвига ядра атома гелия ^3He , δ_{He} , величины ядерно-независимого химического сдвига NICS и их разницы $\delta_{\text{He}} - \text{NICS}$.

Комплекс FCSH с ^3He

На *рисунке 13* показана контурная карта потенциальной энергии взаимодействия молекулы фторацетилена с зондовым атомом гелия, рассчитанная на уровне MP2/6-311++G(d,p). Для удобства различные изолинии раскрашены разными цветами (от красного – максимальное значение энергии взаимодействия, до тёмно-синего – минимальное значение энергии взаимодействия). На карте можно найти три области минимальных значений энергии – со стороны атома водорода (на продолжении связи C–H, глобальный минимум), со стороны атома фтора (на продолжении связи C–F), также напротив атома фтора, перпендикулярно связи C–F (кольцо минимумов). Глобальный минимум (0.29 ккал/моль) со стороны атома водорода указывает на направление образования потенциальной водородной связи, то есть описывает протонодонорные свойства молекулы FCSH. Кольцо минимумов вокруг атома фтора (0.21 ккал/моль) указывает на направление, перпендикулярное главной оси молекулы. Третий минимум (0.20 ккал/моль) – со стороны атома фтора – может быть интерпретирован как усредненное положение между направлениями локализации неподелённых пар. Таким образом, экстремумы поверхности энергии взаимодействия молекулы FCSH с атомом гелия не указывают явно на направления локализации неподелённых пар. Однако есть основания полагать, что между кольцом минимумов вокруг атома фтора и минимумом со стороны фтора существует седловая точка, чьё положение как раз совпадает с

положением неподелённых пар. В данный момент ведётся работа в этом направлении – в пакете MatLab готовится набор утилит для математической обработки поверхности взаимодействия молекулы с атомом гелия, например, с помощью лапласиана. Стоит отдельно отметить, что все минимумы очень неглубокие, то есть атом гелия слабо взаимодействует с изучаемой молекулой.

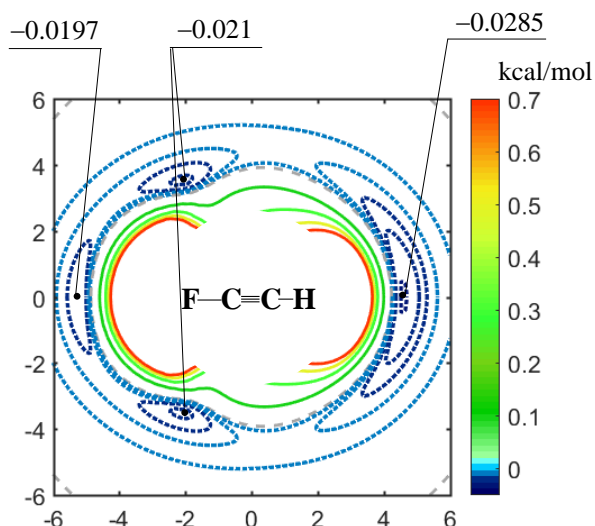


Рис. 13. Контурная карта поверхности энергии взаимодействия молекулы фторацетилена с атомом гелия ^3He .

На рисунке 14(a) изображена контурная карта химического сдвига ядра атома гелия ^3He , на которой можно заметить три экстремума, один из которых находится на продолжении связи C–F (глобальный минимум), а ещё два – соответствуют области минимальных значений δ_{He} вблизи протона группы CH. Здесь отрицательные значения изображены пунктирными линиями, нулевая линия выделена серым цветом и, как и для поверхности энергии взаимодействия, чем темнее цвет изолинии, тем ближе её значение к минимальному. На рисунке 14(b) показано распределение ядерно-независимого химического сдвига, где вместо гелия (зондовой частицы) используется «ghost атом». Возле тройной связи появляется характерный конус дезэкранирования [46] (положительные красные изолинии). На рисунке 14(c) показана разница двух величин: $\delta_{\text{He}} - \text{NICS}$. Величина NICS связана только с приближением «ghost атома» к молекуле, в то время как химический сдвиг ядра атома гелия имеет ещё один вклад – вклад от

взаимодействия двух электронных оболочек (исследуемой молекулы и самого зонда). Таким образом, рассматривая разницу этих химических сдвигов, предположительно, мы сможем увидеть именно тот вклад, который возникает из-за взаимного возмущения электронных оболочек при приближении атома гелия к молекуле. Интересно отметить, что на контурной карте разности $\delta_{\text{He}} - \text{NICS}$ мы не наблюдаем экстремумов, которые имели место на каждой из поверхностей в отдельности. Это связано с тем, что характерные черты карт химического сдвига гелия и величины ядерно-независимого химического сдвига здесь скомпенсированы, т.к. пологие экстремумы одной из этих переменных находятся в области больших значений градиента для другой величины. Вероятно, если рассмотреть первые или вторые производные исследуемой величины, то особенности, связанные с наличием экстремумов у величин δ_{He} и NICS по-отдельности, проявятся более явно. Проведение более подробного топологического анализа поверхности $\delta_{\text{He}} - \text{NICS}$ путём построения, например, лапласиана данной величины запланировано на будущее.

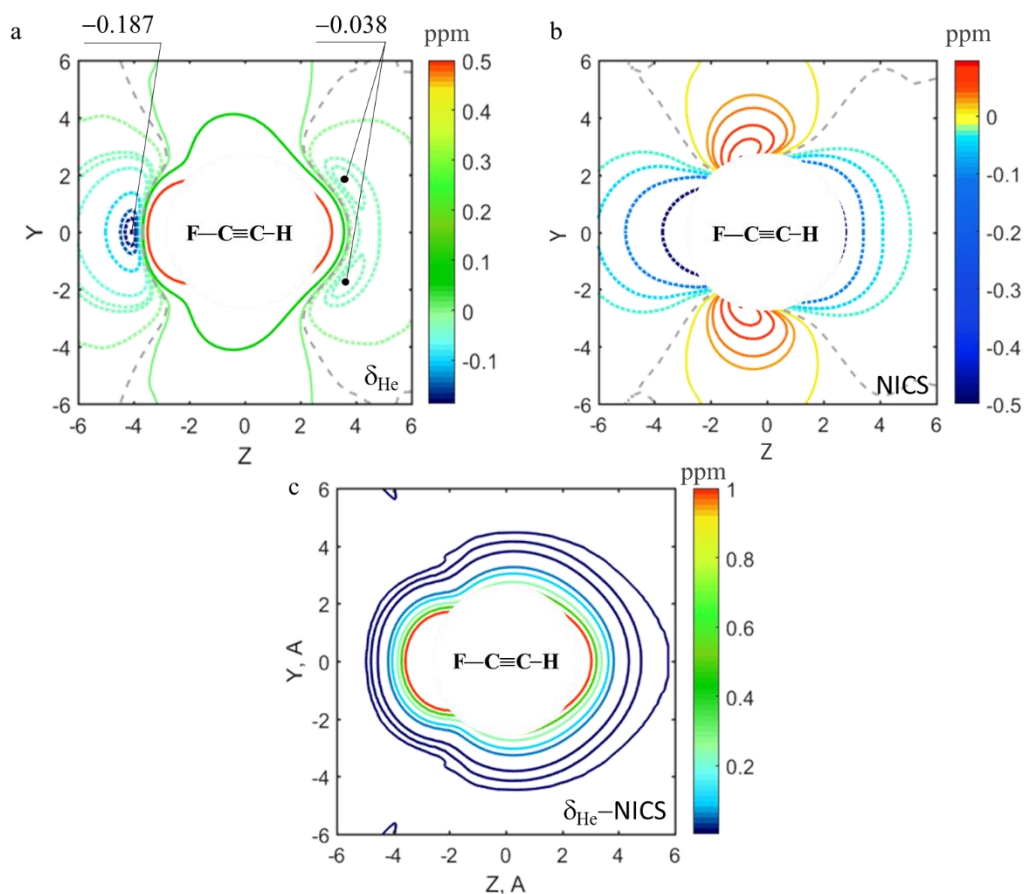


Рис. 14. Контурные карты поверхностей химического сдвига ядра атома гелия (a), ядерно-независимого химического сдвига NICS (b) и их разности $\delta_{\text{He}} - \text{NICS}$ (c) для комплекса $\text{F-C}\equiv\text{C-H}$ с гелием ^3He .

Комплекс C_2HF_3 с ^3He

На рисунке 15 изображена поверхность энергии взаимодействия молекулы трифторэтилена C_2HF_3 с атомом гелия.

На карте видны три минимума сравнимой глубины (0.02 ккал/моль), располагающихся на продолжении связей C-F , и ещё один дополнительный минимум между двумя атомами фтора (0.02 ккал/моль, в верхней части рисунка 15). Также два наиболее глубоких минимума видны в области вблизи продолжения связи C-H . Как и в случае молекулы FCCN , экстремумы поверхности энергии взаимодействия молекулы C_2HF_3 с атомом гелия не указывают на интересующие нас направления локализации неподелённых пар. Однако более подробный топологический анализ этой поверхности (в частности,

поиск седловых точек, направлений наименьшего градиента), вероятно, поможет получить эту информацию.

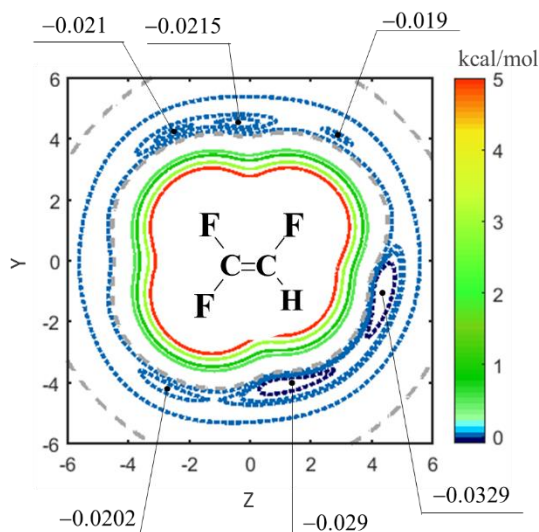


Рис. 15. Контурная карта поверхности энергии взаимодействия молекулы трифторэтилена с атомом гелия ^3He .

На рисунке 16(a) изображена поверхность химического сдвига ядра атома гелия вокруг молекулы трифторэтилена. На контурной карте для двух атомов фтора, расположенных рядом с группой CH, на продолжении связей C–F видны два симметричных минимума. Интересно отметить, что в области фтора, находящегося в *транс*-положении относительно протона, и со стороны протона видны только положительные значения химического сдвига, без особенностей. Поверхность ядерно-независимого химического сдвига NICS (рисунок 16(b)) имеет достаточно сложную форму (конус дезэкранирования сильно искажён за счёт присутствия нескольких атомов фтора и почти не просматривается в плоскости YZ). Разность химического сдвига атома гелия δ_{He} и NICS (рисунок 16(c)), как и в случае, рассмотренном выше, является функцией, монотонно спадающей с увеличением расстояния до молекулы.

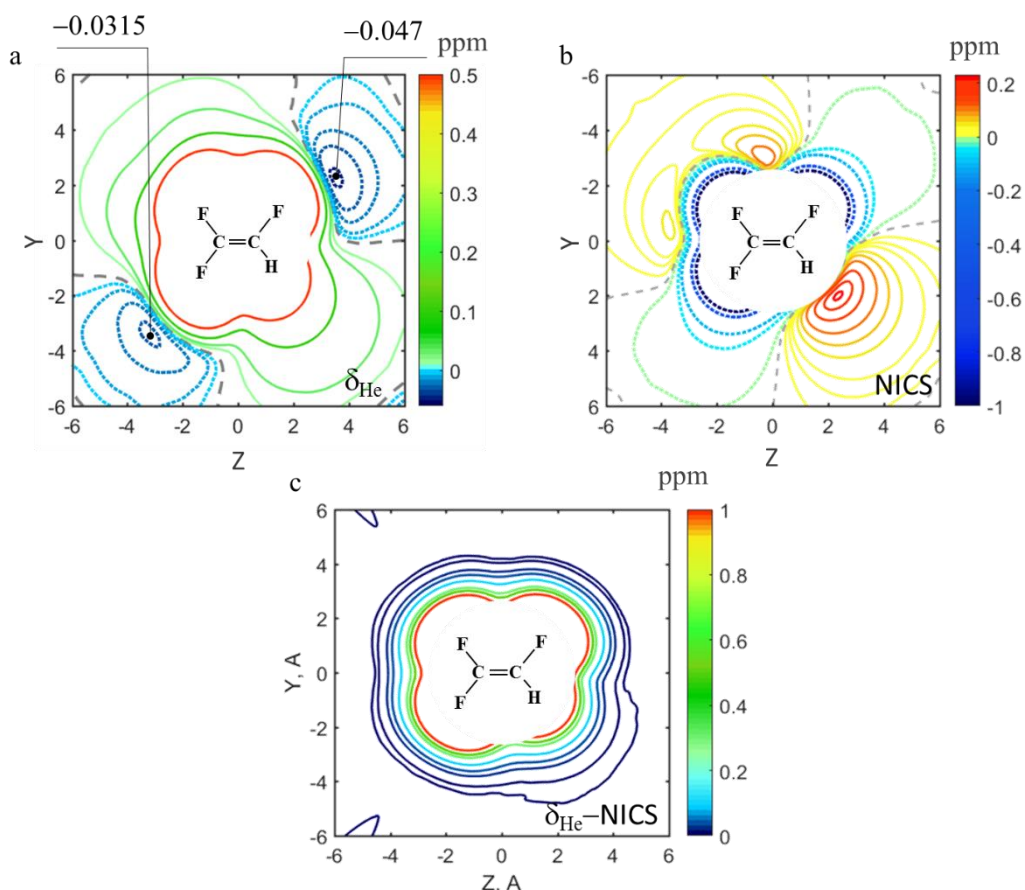


Рис. 16. Контурные карты поверхностей химического сдвига ядра атома гелия (a), ядерно-независимого химического сдвига NICS (b) и их разности $\delta_{\text{He}} - \text{NICS}$ (c) для комплекса C_2HF_3 с гелием ^3He .

Комплекс CHF_3 с ^3He

На поверхности энергии взаимодействия молекулы фтороформа CHF_3 с атомом гелия ^3He , изображённой на *рисунке 17* в плоскости YZ (содержит связь C–H и один атом фтора), видны три минимума. Глобальный минимум (0.03 ккал/моль) расположен между тремя атомами фтора на продолжении связи C–H. Два локальных минимума расположены на продолжении связи C–H со стороны протона и между одним из атомов фтора и протоном, их глубина небольшая, около 0.02 ккал/моль. Как и для предыдущих молекул, положения минимумов поверхности энергии не дают нам информации об особенностях электронного строения молекулы фтороформа. Вероятно, ввиду высокой симметрии молекулы имеет смысл, вместо одной плоскости, рассматривать трёхмерную поверхность энергии и анализировать её особенности.

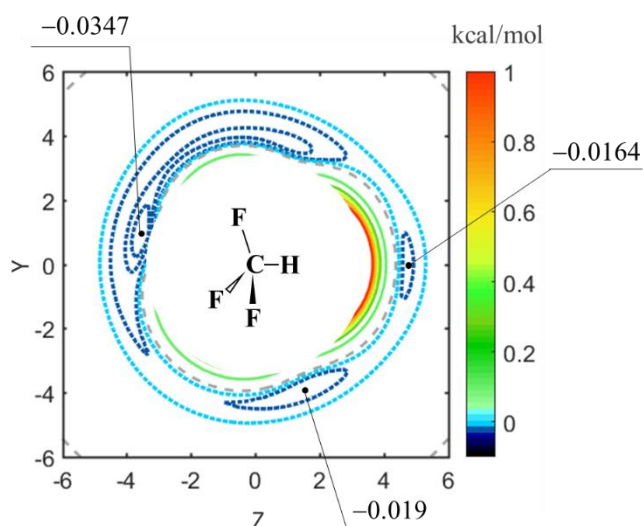


Рис. 17. Контурная карта поверхности энергии взаимодействия молекулы фтороформа с атомом гелия ^3He в плоскости YZ .

На рисунке 18(a) изображена поверхность химического сдвига ядра атома гелия. Эта поверхность имеет один минимум (-0.05 м.д.), расположенный на продолжении связи $\text{C}-\text{F}$, в области атома фтора, который лежит в рассмотренной плоскости YZ . Для молекулы фтороформа контурные карты ядерно-независимого химического сдвига (рисунк 18(b)) имеют довольно сложный вид: на продолжении связи $\text{C}-\text{H}$ находится область положительных значений NICS, в области возле атома фтора, лежащего в рассматриваемой плоскости, также располагается область положительных значений NICS, а между этими зонами наблюдается область отрицательных значений NICS. Разница двух величин $\delta_{\text{He}} - \text{NICS}$ (рисунк 18(c)) монотонно спадает по всем направлениям и не содержит характерных особенностей. Однако, как и для других исследуемых молекул, в направлении $\text{C}-\text{H}$ зависимость от расстояния наименее крутая. Таким образом, величина градиента разности $\delta_{\text{He}} - \text{NICS}$ в этой области могла бы иметь особенности, связанные с протонодонорными способностями фтороформа.

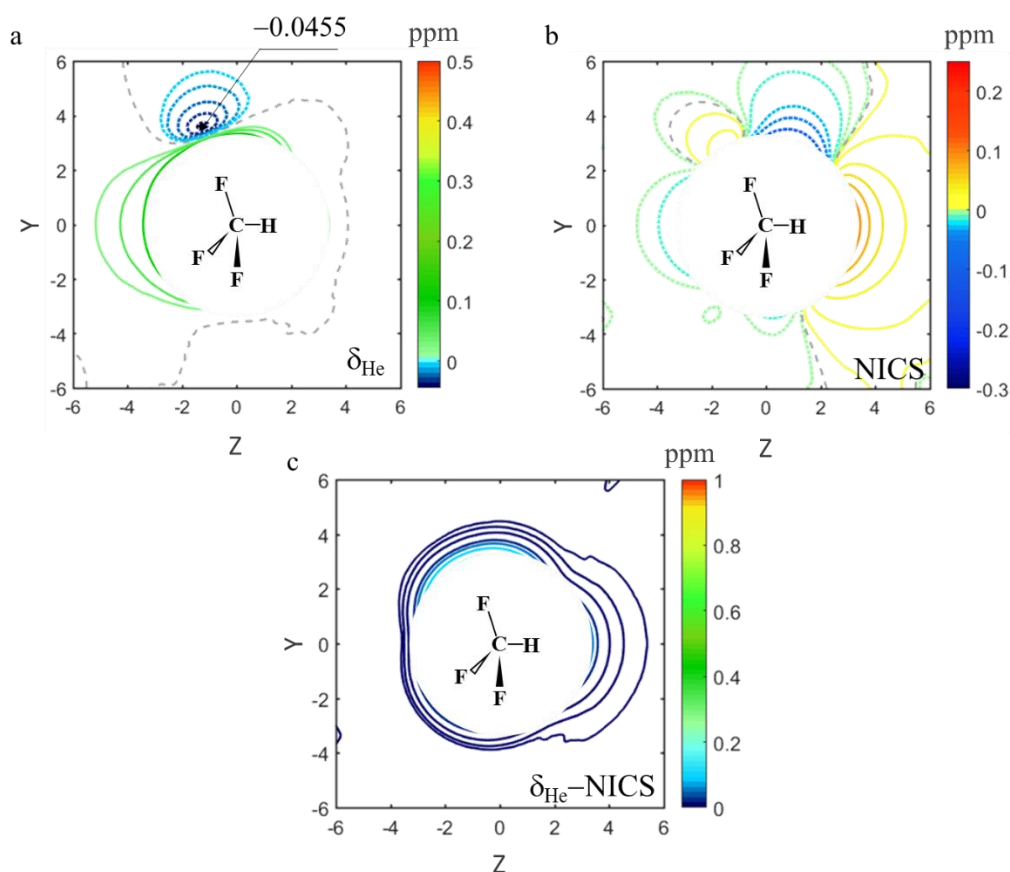


Рис. 18. Контурные карты поверхностей химического сдвига ядра атома гелия (a), ядерно-независимого химического сдвига NICS (b) и их разности $\delta_{\text{He}} - \text{NICS}$ (c) для комплекса CHF_3 с гелием ^3He .

Суммируя результаты по форме поверхностей энергий взаимодействия исследуемых молекул с атомом гелия и величин δ_{He} , NICS и $\delta_{\text{He}} - \text{NICS}$ в области атомов фтора, можно сказать, что контурные карты поверхностей энергии и химического сдвига ядра атома гелия не указывают точного расположения неподелённых пар, однако, в обоих случаях возле атомов F наблюдаются характерные особенности (экстремумы).

Чтобы исследовать протонодонорные свойства, рассмотрим значения минимумов энергии взаимодействия исследуемых молекул с атомом гелия на продолжении связи C–H. Для энергии взаимодействия молекулы фторацетилена с гелием минимальное значение составляет приблизительно -0.029 ккал/моль, для молекулы трифторэтилена наблюдаются два минимума в области связи C–H, но явного минимума на продолжении самой связи нет, однако, если построить

дополнительные изолинии в программе MatLab, то можно найти значение экстремума, оно оказывается приблизительно равным -0.025 ккал/моль, а для фтороформа минимум равен -0.0164 ккал/моль. Мы предполагаем, что этот параметр можно использовать в качестве меры протонодонорной способности СН кислоты.

При этом значения δ_{He} в точках экстремума на продолжении прямой СН не коррелируют с глубиной экстремума: для комплекса молекулы фторацетилена с гелием величина химического сдвига равна -0.032 м.д., для трифторэтилена её значение составляет 0.086 м.д., а для фтороформа -0.039 м.д.

Выводы

Для исследуемых изолированных молекул можно выделить некоторые общие черты, характерные для их электронного строения.

Во всех трёх случаях поверхности электронной плотности не содержат особенностей, которые можно было бы однозначно соотнести с расположением и свойствами неподелённых пар атома фтора или с протонодонорной способностью группы СН.

Поверхности функции локализации электронов (ELF) во всех случаях указывают на расположение неподелённых пар атомов фтора. Симметрия электронного строения групп С–F оказывается достаточно высокой, поэтому во всех случаях локализация неподелённых пар представлена в виде тора, а не трёх отдельных максимумов для трёх неподелённых пар. Максимумы ELF расположены на расстоянии порядка 0.2 \AA от ядра атома фтора.

Поверхность полного электростатического потенциала (ESP) также хорошо показывает расположение неподелённых пар. Когда симметрия молекулы уменьшается, картинка претерпевает изменения и торы, соответствующие минимумам ESP, начинают искажаться, поэтому, например, в случае молекулы C_2HF_3 для двух фторов вместо полного тора мы видим лишь его фрагмент. Аналогично и в случае молекулы фтороформа – на контурных картах в проекции YZ в области возле фтора виден только один локальный минимум, фигура искажена.

Для комплексов исследованных молекул с гелием также можно выделить ряд общих черт:

Во всех случаях на поверхности энергии взаимодействия молекулы с зондом видны несколько минимумов. В расположении этих минимумов можно заметить некоторые общие особенности: области наиболее прочного комплексообразования расположены со стороны связи С–Н напротив протона и

на продолжениях связей C–F, хотя сами экстремумы могут быть несколько смещены, например, для молекулы C₂HF₃ в области связи C–H находится кольцо минимумов, а для молекулы F₃CH экстремум в области связи C–F находится не на продолжении самой связи, а несколько смещён от неё. Помимо этого, в каждом случае мы также наблюдаем и другие экстремумы, общие закономерности в расположении которых менее очевидны.

Контурная карта изменения химического сдвига гелия демонстрирует несколько экстремумов. Общие черты для всех комплексов: на продолжении связи C–F (или вблизи этого направления) есть минимум, исключение составляет один из фторов молекулы C₂HF₃. Изолинии химического сдвига вокруг атомов фтора являются «приплюснутыми», т.к. в направлении минимумов наблюдается наибольший градиент.

Карты изменения величины ядерно-независимого химического сдвига однозначно интерпретируются только для молекулы FCSH: вокруг связи C≡C видны области экранирования и деэкранирования, характерные для молекул с ненасыщенными связями с π-электронной плотностью.

Химический сдвиг ядра атома гелия содержит в себе два вклада: один из них связан просто с приближением гелия к исследуемой молекуле, а второй – со взаимным возмущением двух электронных оболочек. Ядерно-независимый химический сдвиг включает в себя только первый случай. Поэтому вычитанием одной величины из другой, т.е. $\delta_{\text{He}} - \text{NICS}$, можно получить значение той величины, которая связана со взаимодействием двух электронных оболочек. Однако, если построить изолинии $\delta_{\text{He}} - \text{NICS}$, то визуально на таких контурных картах сложно выделить особенности, потому что характерные черты карт химического сдвига гелия и величины ядерно-независимого химического сдвига здесь скомпенсированы, однако, в области вдоль направления связи C–H наблюдается минимальный градиент. В дальнейшем мы планируем провести

более подробный топологический анализ поверхности $\delta_{\text{He}} - \text{NICS}$, построив лапласиан данной величины.

Протонодонорная способность X_3CH ($X = F, Cl, Br$). Анализ гибридизации атома углерода

В дополнение к основной задаче работы мы начали поисковое исследование, целью которого было проанализировать протонодонорную способность молекул фтороформа, хлороформа и бромформа, проявляемую ими в комплексах с сильным донором протона – хлорид-анионом Cl^- .

Постановка этой дополнительной задачи связана с тем, что хлороформ, рассмотренный в предыдущей главе, обладает интересной особенностью: по некоторым данным (см. ниже) в ряду фтороформ \rightarrow хлороформ \rightarrow бромформ протонодонорная способность увеличивается, несмотря на убывание электроотрицательности галогенов в ряду $F \rightarrow Cl \rightarrow Br$ (т.е. молекула F_3CH является самым слабым донором протона в данном ряду, несмотря на наибольшее значение электроотрицательности фтора среди галогенов).

Введение и постановка задачи

Комплексы фтороформа и хлороформа с акцепторами протона изучались экспериментально при помощи ИК-спектроскопии. Анализ изменения частоты валентного колебания ν_{CH} при комплексообразовании показал, что хлороформ является более сильным донором протона, чем фтороформ в комплексах с пара-крезолом (связь $\text{CH}\cdots\pi$) [47], с 7-азаиндолом (связь $\text{CH}\cdots\text{N}$) в сверхзвуковой струе [48], с молекулой NH_3 в аргоновой матрице [49], с диметиловым эфиром в жидком аргоне и жидком криптоне [50] и с FCD_3 в жидком криптоне [51]. Стоит упомянуть, что в зависимости от силы основания галоформы образуют комплексы как с красным, так и с синим сдвигом [52].

В теоретических работах изучались как изменения рассчитанных величин колебательной частоты ν_{CH} , так и изменения межатомных расстояний, прежде всего r_{CH} , при комплексообразовании. Например, в работе [53] были рассмотрены комплексы молекул X_3CH ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) с HNO (в качестве акцептора выступал как атом азота, так и атом кислорода); показано, что наиболее стабильный комплекс образуется с молекулой бромформа, а самый слабый – с молекулой фтороформа. В той же работе отмечено, что во всех трёх случаях происходит увеличение s -характера гибридизации связи $\text{C}-\text{H}$; в ряду $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br}$ s -характер этой же связи в комплексе возрастает. Более высокая протонодонорная способность Cl_3CH по сравнению с F_3CH была также выявлена для их комплексов с молекулой CO_2 [54]. Аналогичные результаты были получены для комплексов $\text{X}_3\text{CH}\cdots\text{ClH}$ [55]. Однако, в той же работе, для комплексов $\text{X}_3\text{CH}\cdots\text{CO}$ и $\text{X}_3\text{CH}\cdots\text{OC}$ расчёты показали большую протонодонорную силу фтороформа.

Насколько нам известно, до сих пор не предложено объяснения направлению увеличения протонодонорной способности в ряду галоформов.

В этой части работы было решено рассмотреть комплексы с сильным акцептором протона, анионом хлора Cl^- , который формирует достаточно

прочные водородные связи с молекулами X_3CH ($X = F, Cl, Br$). Ранее такой комплекс рассматривался только для молекулы фтороформа [56]. Кроме того, одной из задач данной части работы было систематически исследовать, как меняется протонодонорная способность и свойства исследуемых молекул X_3CH при различных значениях угла HCH без изменения симметрии C_{3v} при комплексообразовании.

Таким образом, в рамках данного исследования выделены следующие задачи:

- Определить относительную протонодонорную способность молекул X_3CH ($X = F, Cl, Br$) в комплексах с анионом Cl^- ;
- исследовать, как изменяется гибридизация атома углерода и геометрия самих молекул при комплексообразовании;
- проанализировать зависимость геометрических параметров и гибридизации связей в изолированных молекулах и в их комплексах с хлорид-анионом от угла раскрытия фрагмента CX_3 (угол HCH).

Детали расчётов

В качестве базисного набора был выбран набор 6-311++G(d,p). Расчёт ЯМР параметров проводился на том же уровне. Расчёт изотропных констант экранирования выполнялся по методу GIAO. Расчёт констант спин-спинового взаимодействия выполнялся с помощью процедуры SpinSpin, встроенной в пакет Gaussian 09 [37].

Для расчёта угловой зависимости фиксировался угол HСХ от 90° до 120° с шагом 1°, при этом остальные параметры оптимизировались. Расчёт заряда на атоме водорода и характер гибридизации рассчитывались с помощью операции $\text{pop} = \text{NBO}$, используя частично оптимизированную структуру молекул при каждом фиксированном значении угла. Расчёт угловой зависимости комплексов с хлорид-анионом проводился по такой же схеме.

Остальные технические детали расчётов аналогичны приведённым на *стр.* 9.

Графики, приведённые в данной части работы, были построены в программе Origin 9.0 [44]. На всех графиках точки для свободных молекул обозначены пустыми кружками, а для комплексов – закрашенными, при этом каждому заместителю соответствует свой цвет: фтору – синий, хлору – зелёный, а бром - красный.

Изменение параметров при комплексообразовании

Равновесные структуры исследуемых молекул фтороформа, хлороформа и бромформа с указанием расстояний, углов и зарядов на атоме водорода показаны на *рисунке 19 (a), (b), (c)*.

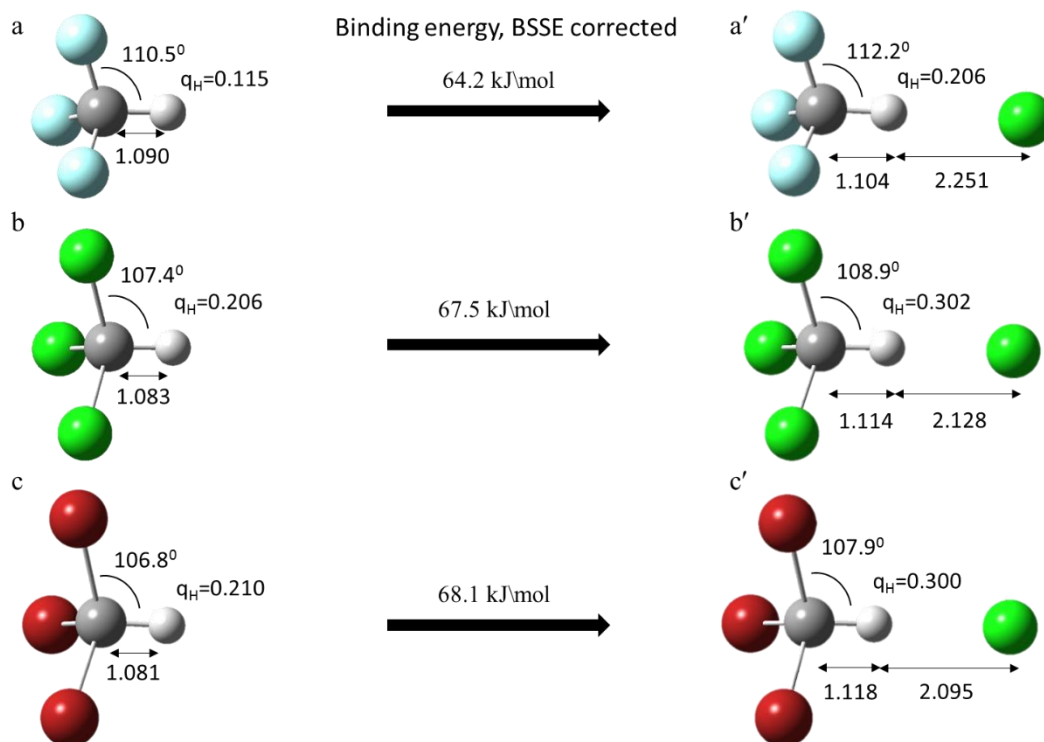


Рис. 19. Равновесные структуры изолированных молекул фтороформа (a), хлороформа (b), бромформа (c) и их комплексов с хлорид-анионом (a'), (b'), (c'), соответственно. Расстояния указаны в \AA .

Для свободных молекул X_3CH в ряду заместителей $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ размер самого заместителя увеличивается, и молекула становится более плоской (угол HCX уменьшается; значение 90° соответствует плоскому фрагменту CX_3 , а значение 109.5° – тетраэдрической конфигурации).

При комплексообразовании значения всех параметров меняются: расстояние CH увеличивается, и угол раскрытия также увеличивается. Для комплексов с анионом хлора исследуемых молекул в ряду $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br}$ расстояние $\text{H} \cdots \text{Cl}$ уменьшается, угол HCX уменьшается, что видно из *рисунков 19 (a'), (b'), (c')*.

На *рисунке 19* также приведены значения энергии комплексообразования. Наиболее прочным является комплекс хлорид-аниона с Br_3CH (68.054 кДж/моль), наименее прочным – с F_3CH (64.184 кДж/моль), что подтверждает высокую протондонорную способность молекулы бромформа по сравнению со фтороформом.

На *рисунке 20* приведены графики, отображающие значения различных параметров для изолированных молекул и молекул в комплексе с Cl^- .

Из графика *20(a)* видно, что длина связи C–H при комплексообразовании увеличилась для всех молекул, а также изменилась последовательность заместителей, в которой эти расстояния увеличиваются. Если для свободных молекул расстояние CH увеличивалось в ряду $\text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{F}$, то в случае комплексов – в ряду $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br}$. Наибольшее изменение r_{CH} при комплексообразовании наблюдается для молекулы Br_3CH , а наименьшее – для F_3CH . Частота валентного колебания C–H для каждой молекулы в комплексе с хлорид-анионом уменьшилась, и в последовательности $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br}$ значение $\Delta\nu = \nu_{\text{CH,free}} - \nu_{\text{CH,complex}}$ увеличивается, что следует из графика на *рисунке 20(b)*.

Величина константы спин-спинового взаимодействия $^1J(\text{CH})$ в каждом случае выросла при комплексообразовании, однако, она сохранила свою тенденцию – в данном ряду заместителей ($\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br}$) она уменьшается (график *20(c)*).

Также при образовании комплекса уменьшился p -характер связи C–H, а s -характер – увеличился, что следует из графика *20(d)*. В случае гибридизации атома галогена X (график *20(e)*) прослеживается противоположная тенденция: для всех молекул при комплексообразовании p -характер связи C–X вырос, и величина этого изменения максимальна для брома и минимальна для фтора.

Также можно отметить, что заряд на атоме водорода (график 20(f)) увеличился при формировании комплекса с анионом хлора и растёт в ряду заместителей $F \rightarrow Cl \rightarrow Br$.

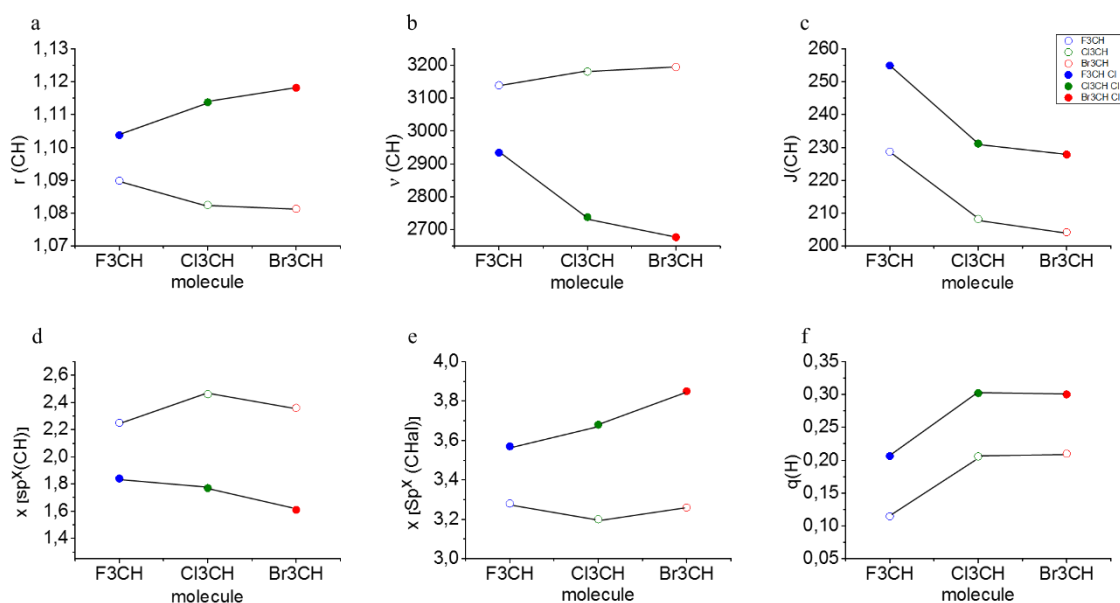


Рис. 20. Графики сравнения для изолированных молекул и комплексов с хлорид-анионом, показывающие значения следующих величин: длину связи C–H (a), колебательную частоту C–H (b), константу спин-спинового взаимодействия (c), гибридизацию атома углерода (d) и галогена (e) и заряд на протоне (f) в зависимости от заместителя.

На рисунке 21 (a) изображён график зависимости изменения расстояния CH при комплексообразовании от энергии связи комплекса. В последовательности трёх заместителей $Br \rightarrow Cl \rightarrow F$ эта зависимость близка к линейной. Из этого графика также можно сделать вывод о том, что молекула Br_3CH образует наиболее сильный комплекс с анионом хлора, а молекула F_3CH – наиболее слабый. Аналогичное заключение следует и из графика зависимости изменения частоты валентного колебания C–H от энергии комплексообразования (рисунок 21 (b)).

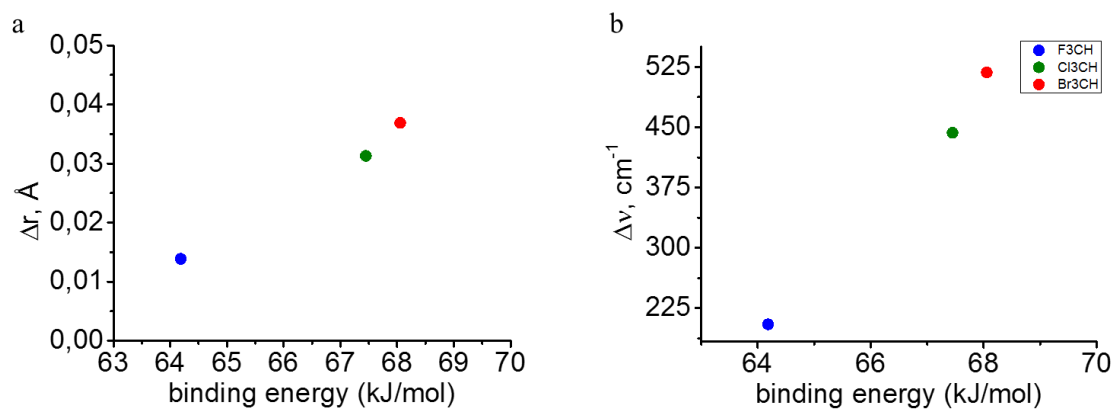


Рис. 21. Графики зависимостей изменения длины связи C–H (a) и изменения колебательной частоты C–H (b) при комплексообразовании от энергии связи комплекса.

Исследование угловой зависимости параметров изолированных молекул и комплексов с анионом хлора

На *рисунке 22* изображена зависимость расстояния r_{CH} и гибридизаций связей C–H и C–X для изолированных молекул и комплексов с хлорид-анионом от угла HСХ. На каждом графике точки, соответствующие равновесным геометриям свободных молекул и комплексов с Cl^- , соединены прямыми соответствующего цвета.

На графике 22(*a*) изображена зависимость расстояния C–H от угла HСХ. Видно, что длина связи меняется не монотонно с изменением угла раскрытия, однако, как было показано в предыдущем разделе, во всех трёх случаях при комплексообразовании величины r_{CH} растут. Интересно отметить, что в случае изолированных молекул зависимость расстояния C–H от угла HСХ для фтороформа ведёт себя не так как для остальных рассматриваемых молекул – с увеличением угла длина связи уменьшается, тогда как для молекул Cl_3CH и Br_3CH – увеличивается.

При увеличении угла HСХ во всех случаях, как для изолированных молекул, так и для их комплексов с анионом хлора (график 22(*b*)), *p*-характер связи C–H уменьшается, а *s*-характер – увеличивается. Для связи C–X (график 22(*c*)) наблюдается противоположная тенденция: абсолютно плоский фрагмент имеет sp^2 -гибридизацию (тогда, как связь C–H имеет практически только *p*-характер), а при увеличении угла раскрытия *p*-характер на атоме галогена увеличивается до sp^3 и так далее.

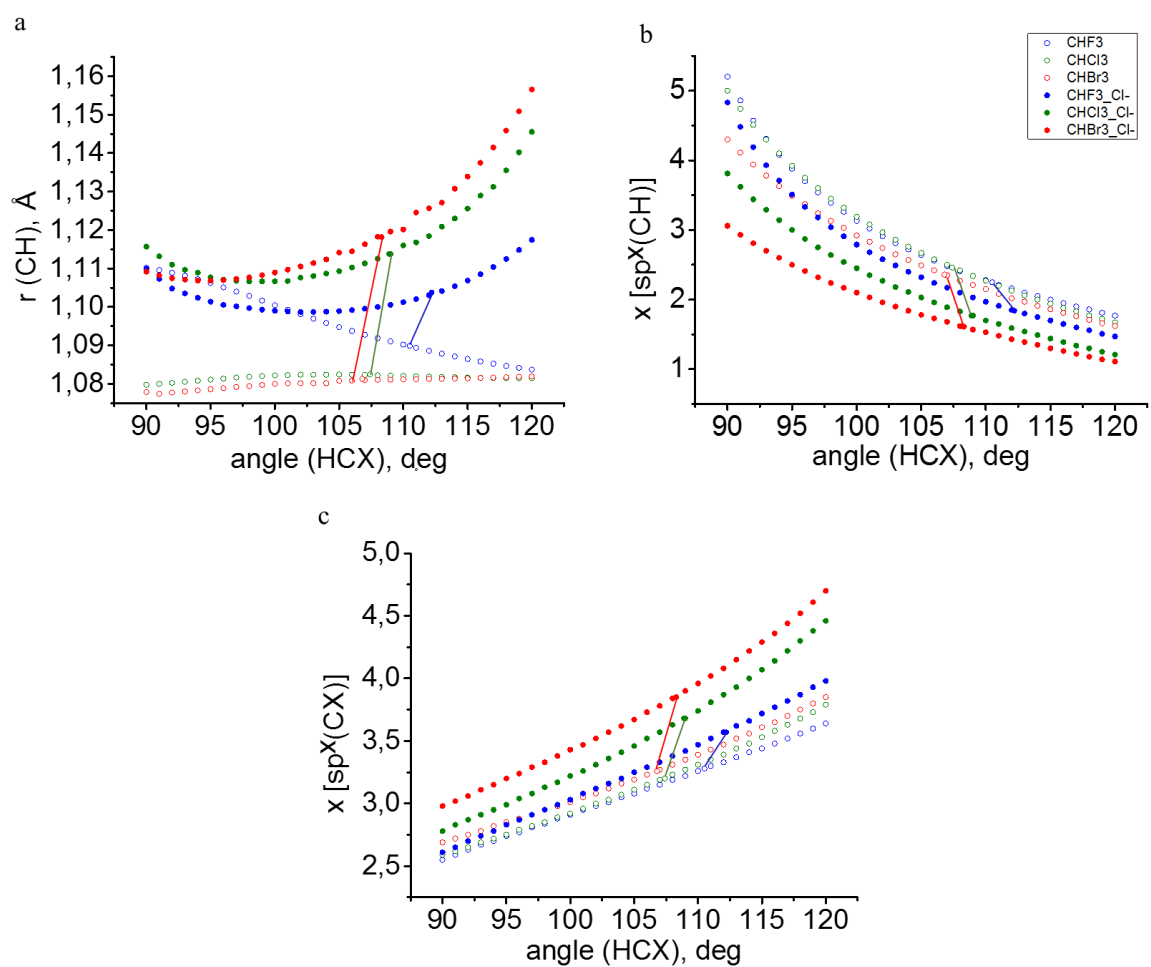


Рис. 22. Графики, показывающие для изолированных молекул и образованных ими комплексов с хлорид-анионом угловые зависимости следующих параметров: длины связи С–Н (а), гибридизации атома углерода (b), гибридизации галогена (с).

Выводы

Квантово-механические расчёты геометрических и спектральных параметров молекул X_3CH ($X = F, Cl, Br$) и их комплексов с хлорид-анионом Cl^- позволили убедиться в том, что в ряду заместителей $F \rightarrow Cl \rightarrow Br$ увеличивается протонодонорная способность исследуемых молекул: энергия комплексообразования, длина связи $C-H$ и изменение частоты валентных колебаний $C-H$ увеличиваются. Для каждого случая были построены графики зависимостей расстояния CH , гибридизация связей $C-H$ и $C-X$ от угла HCH . Показано, что при уменьшении угла (переход к плоскому фрагменту X_3C) связь $C-H$ приобретает p -характер, а связи $C-X$ приближаются к sp^2 -гибридизации.

Однако особенностей, которые могли бы объяснить увеличение протонодонорной способности в ряду $F \rightarrow Cl \rightarrow Br$ на графиках угловых зависимостей обнаружить не удалось.

Список литературы

-
- [1] A.M. Maharramov, K.T. Mahmudov, M.N. Kopylovich, A.J.L. Pombeiro, *Non-covalent Interactions in the Synthesis and Design of New Compounds*, John Wiley & Sons, **2016**
- [2] G. Gilli, P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond. Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory*, Oxford University Press, Oxford, UK, **2009**
- [3] G.R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, **1999**
- [4] K. Manikandan, S. Ramakumar, *Pub. Med.*, **2004**, 56, 768–781
- [5] C.R. Jones, P.K. Baruah, A.L. Thompson, S. Scheiner, M.D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 12064–12071
- [6] N. Mohan, C.H. Suresh, A. Kumar, S.R. Gadre, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 18401–18409
- [7] F. Weinhold, C.R. Landis, E.D. Glendening, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2016**, 35, 399–440
- [8] T. Clark, M. Hennemann, J.S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, **2007**, 13, 291–296
- [9] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 5397–5403
- [10] S. Kavitha, P. Deepa, M. Karthika, R. Kanakaraju, *Polyhedron*, **2016**, 115, 193–203
- [11] J.S. Murray K. Sen, *Molecular Electrostatic Potentials: Concepts and Applications*, Elsevier, Amsterdam, **1996**
- [12] S.J. Grabowski, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 2597–2625
- [13] U. Koch, P.L.A. Popelier, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 9747–9754
- [14] E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 285, 170–173
- [15] M.V. Vener, A.N. Egorova, A.V. Churakov, V.G. Tsirelson, *J. Comput. Chem.*, **2012**, 33, 2303–2309
- [16] B. Silvi, A. Savin, *Nature*, **1994**, 371, 683–686

-
- [17] M. Kone, B. Illien, C. Laurence, J. Graton, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 13975–13985
- [18] F. Weinhold, R.A. Klein, *Mol. Phys.*, **2012**, *110*, 565–579
- [19] N.H. Martin, D.M. Loveless, D.C. Wade, *J. Mol. Graph. Model.*, **2004**, *23*, 285–290
- [20] M. Koné, B. Illien, C. Laurence, J. Graton, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 13975–13985
- [21] J. Wei, S. Zhuo, G. Ju, *Chem. Phys.*, **2001**, *270*, 31–40
- [22] E.F. Archibong, C.H. Hu, A.J. Thakkaret, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*(8), 3072–3076
- [23] A. Wada, A. Kikkawa, T. Sugiyama, K. Hiraoka, *Int. J. Mass Spectr.*, **2007**, *267*, 284–287
- [24] N.F. Aguirre, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, E. Posada, A. Reyes, M. Biczysk, A.O. Mitrushchenkov, M.P. Lara-Castells, *J. Chem. Phys.*, **2013**, *138*, 184113/1–14
- [25] Y. Ajili, K. Hammami, N.E. Jaidane, M. Lanza, Y.N. Kalugina, F. Lique, M. Hochlaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*(25), 10062–10070
- [26] G. Murdachaew, K. Szalewicz, H. Jiang, Z. Bacic, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*(23), 11839–11855
- [27] J.L.C. Fajin, B. Fernandez, A. Mikosz, D. Farrelly, *Mol. Phys.*, **2006**, *104*(9), 1413–1420
- [28] M.P. Hodges, R.J. Wheatley, A.H. Harvey, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*(4), 1397–1405
- [29] K. Patkowski, T. Korona, R. Moszynski, B. Jeziorski, K. Szalewicz, *J. Mol. Struct. THEO*, **2002**, *591*, 231–243
- [30] G. Calderoni, F. Cargnoni, M. Raimondi, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *370*, 233–239
- [31] O. Denis-Alpizar, Y. Kalugina, T. Stoecklin, M.H. Vera, *J. Chem. Phys.*, **2013**, *139*, 034304/1–8
- [32] B. Fernandez, C. Henriksen, D. Farrelly, *Mol. Phys.*, **2013**, *111*(9-11), 1173–1177

-
- [33] E.F. Archibong, C.H. Hu, A.J. Thakkaret, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*(8), 3072–3076
- [34] B. Kukawska-Tarnawska, G. Chalasinski, M.M. Szczesniak, *J. Mol. Struct.*, **1993**, *297*, 313–325
- [35] T. Kupka, M. Stachow, L. Stobiski, J. Kaminsky, *Magn. Reson. Chem.* **2013**, *51*, 463–468
- [36] A. Alehand, R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 1715–1723
- [37] Gaussian 09, Revision E.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, **2009**
- [38] <http://cc.spbu.ru>
- [39] GaussView, Version 5, R. Dennington, T. Keith and J. Millam, *Semichem Inc.*, Shawnee Mission KS, **2009**
- [40] J. Ireta, J. Neugebauer, M. Scheffler, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 5692–5698
- [41] <http://sobereva.com/multiwfn/>
- [42] https://www.mathworks.com/products/new_products/release2016a.html
- [43] F. Jensen, *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, *4*, 719–727
- [44] <http://www.originlab.com/>
- [45] D.B. Chesnut, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 11644–11650

-
- [46] M. Baranac-Stojanovic, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 308–321
- [47] P.R. Shirhatti, D.K. Maity, S. Wategaonkar, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, 2307–2316
- [48] P.R. Shirhatti, D.K. Maity, S. Bhattacharyya, S. Wategaonkar, *Chem. Phys. Chem.*, **2014**, *15*, 109–117
- [49] S.L. Paulson, A.J. Barnes, *J. Mol. Struct.*, **1982**, *80*, 151–158
- [50] S.N. Delanoye, W.A. Herrebout, B.J. van der Veken, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 7490–7498
- [51] K.S. Rutkowski, P. Rodziewicz, S.M. Melikova, W.A. Herrebout, B.J. van der Veken, A. Koll, *Chem. Phys.*, **2005**, *313*, 225–243
- [52] N.S. Golubev, T.D. Kolomiitsova, S.M. Melikova, D.N. Shchepkin, *18th Conference on Spectroscopy*, Technical Digest, Gorki, Russia, **1977**, abstracts, p. 78
- [53] N.T. Trung, T.T. Hueb and M.T. Nguyen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 926–933
- [54] R. Szostak, *Chem. Phys. Lett.*, **2011**, *516*, 166–170
- [55] P.P. Zhou, W.Y. Qiu, N.Z. Jin, *J. Chem. Phys.*, **2012**, *137*, 084311/1–5
- [56] I.V. Alabugin, M. Manoharan, S. Peabody, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 5973–5987